

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 21, 2002

Application Number: Patent Application No. 2002-337833
[ST.10/C]: [JP2002-337833]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO., LTD.

October 15, 2003

**Commissioner,
Japan Patent Office**

Yasuo Imai

Certificate No. 2003-3084826

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 7 8 3 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 7 8 3 3]

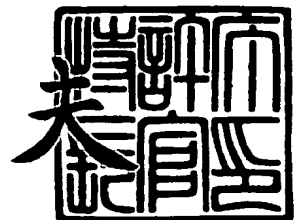
出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 H102178901

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明の名称】 リーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 堂坂 健児

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 寺田 一秀

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 中西 義幸

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 林 直義

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 三木 雅信

【特許出願人】

【識別番号】 000005326
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代表者】 吉野 浩行

【代理人】

【識別番号】 100071870
【弁理士】
【氏名又は名称】 落合 健

【選任した代理人】

【識別番号】 100097618
【弁理士】
【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003001
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リーンバーンエンジン等から排出された排気ガスに含まれ、且つ炭素系固形分と、それを覆う有機溶剤可溶分とよりなる粒子状物質を低減させるに当り、前記有機溶剤可溶分と酸素とを触媒の存在下で反応させてその有機溶剤可溶分を酸化させ、次いで排気ガス中にてプラズマを発生させることによりプラズマ励起種を生成させ、そのプラズマ励起種により前記炭素系固形分を酸化させることを特徴とするリーンバーンエンジン等に含まれる粒子状物質の低減方法。

【請求項 2】 前記触媒は、Pt, Pd, Rh, Cu, Ag および Au から選択される少なくとも一種である、請求項 1 記載のリーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法。

【請求項 3】 プラズマ発生条件において、電界の強さ E を $E \geq 3.0 \text{ kV/mm}$ に設定し、また電力密度 D_w を $D_w \geq 1 \text{ W/cm}^3$ に設定する、請求項 1 または 2 記載のリーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法。

【請求項 4】 相対向する両電極（141, 142 ; 142, 143 ; 143, 144 ; 144, 145 ; 145, 146）の少なくとも一方（142 ~ 146）において、他方の前記電極（141 ~ 145）との対向面が誘電体（16）によって覆われている、請求項 1, 2 または 3 記載のリーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質の低減方法に関する。

【0002】

この種の粒子状物質は、炭素系固形分（s o o t）と、それを覆う有機溶剤可溶分（S O F：Soluble Organic Fraction）とよりなる二重構造を有することが知られている。

【 0 0 0 3 】

【従来の技術】

従来、例えばディーゼルエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質を低減する方法としては、セラミックフィルタ（ディーゼル微粒子フィルタ）を排気管内に設置してそのフィルタに粒子状物質を捕集させ、その粒子樹物質の捕集量が所定値になったとき、エンジン制御等により排気ガス温度を上昇させて粒子状物質を燃焼させる、といった方法が知られている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら従来法によると、セラミックフィルタによって排気抵抗が大となるためエンジン出力を十分に生かせなくなり、また排気ガス温度を上昇させるためのエンジン制御が煩雑であり、その上、粒子状物質の燃焼中にフィルタ温度が 1 0 0 0 ℃を超えることもあってセラミックフィルタの損傷を招く、といった問題があった。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、粒子状物質を酸化により連続的に浄化して大幅に低減することが可能であると共に排気抵抗の上昇を低く抑え得る前記粒子状物質の低減方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

前記目的を達成するため本発明によれば、リーンバーンエンジン等から排出された排気ガスに含まれ、且つ炭素系固形分と、それを覆う有機溶剤可溶分とよりなる粒子状物質を低減させるに当り、前記有機溶剤可溶分と酸素とを触媒の存在下で反応させてその有機溶剤可溶分を酸化させ、次いで排気ガス中にてプラズマを発生させることによりプラズマ励起種を生成させ、そのプラズマ励起種により前記炭素系固形分を酸化させる、リーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる

粒子状物質の低減方法が提供される。

【0007】

有機溶剤可溶分は、通常、多環芳香族炭化水素等よりなる。またリーンバーンエンジン等の排気ガスには多くの酸素が含まれている。そこで、触媒を存在させると、触媒上で酸素と有機溶剤可溶分とが接触して、その有機溶剤可溶分が酸化され除去される。この反応は低温にても生じる。

【0008】

また排気ガス中にてプラズマを発生させると、電極からの放出電子とガス分子との衝突によりプラズマ励起種が生成される。そのプラズマ励起種には $O(^1D)$ ラジカル、ハイドロオキサイド励起種 OH^* 、パーハイドロオキサイド励起種 HO_2^* 等の酸化力の強いものが多数含まれるので、炭素系固形分は、そのプラズマ励起種により酸化され浄化される。この炭素系固形分はプラズマ中にて帯電され易く、そのため電極に静電捕集された状態で効率的に酸化される、といった現象が発生する。ここに、粒子状物質の表面から予め有機溶剤可溶分を除去したことの意義がある。前記のような炭素系固形分の酸化による浄化は連続的に、しかも比較的低温にて行われる。

【0009】

またプラズマ発生装置はフィルタに比べれば通気性が良いので、そのプラズマ発生装置を排気管内に組込んでも、排気抵抗の上昇は低く抑えられ、したがってエンジン出力に影響を与えるようなことはない。

【0010】

前記触媒としては、Pt, Pd, Rh, Cu, AgおよびAuから選択される少なくとも一種が用いられる。

【0011】

プラズマ発生条件において、電界の強さEを $E \geq 3.0 \text{ kV/mm}$ に設定し、また電力密度Dwを $Dw \geq 1 \text{ W/cm}^3$ に設定すると、プラズマ中における高エネルギーの放出電子の存在量が増大するためプラズマ励起種の生成が効率良く行われ、これにより炭素系固形分の酸化による浄化を高めることが可能である。ただし、 $E \geq 3.0 \text{ kV/mm}$ および $Dw \geq 1 \text{ W/cm}^3$ の少なくとも一方の要件が欠如する

と、前記効果を得ることはできない。

【0012】

さらに、プラズマ発生装置の相対向する両電極の少なくとも一方において、他方の電極との対向面を誘電体により覆うと、電圧印加時に誘電体の表面全体が一様に荷電されるため、誘電体およびそれと対向する他方の電極間の空間全体がプラズマ空間となり、これにより炭素系固形分とプラズマ励起種との邂逅頻度を高めて、炭素系固形分の酸化による浄化を高めることが可能である。両電極の相対向する両面をそれぞれ誘電体により覆った場合には、インピーダンスの増加に伴い印加電圧の増大を招くが、プラズマ発生条件を前記のように設定することによって、片面のときと同等の浄化性能を得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

図1に示す粒子状物質低減テスト用設備1において、粒子状物質を含む排気ガスの発生源として市販のディーゼル発電機2が選定され、そのディーゼル発電機2の排気管3に第1流量調節弁4₁が装置される。排気管3において、ディーゼル発電機2と第1流量調節弁4₁との間に導管5の一端が接続され、その導管5に排気管3側から順次、第2流量調節弁4₂、ヒータ6、触媒反応器CR、プラズマ発生装置PGおよび流量計8が装置される。導管5の他端は大気に開放されている。

【0014】

導管5において、ヒータ6と触媒反応器CRとの間に第1分岐管9₁の一端が接続され、その他端は吸引ポンプ12の吸引口に接続される。その第1分岐管9₁には導管5側より順次第1開閉弁10₁およびフィルタ13が装置されている。また導管5において、触媒反応器CRとプラズマ発生装置PGとの間に第2分岐管9₂の一端が接続され、その他端は第1分岐管9₁において第1開閉弁10₁とフィルタ13との間に接続される。第2分岐管9₂には第2開閉弁10₂が装置されている。さらに導管5において、プラズマ発生装置PGと流量計8との間に第3分岐管9₃の一端が接続され、その他端は第1分岐管9₁において第2分岐管9₂の接続部とフィルタ13との間に接続される。第3分岐管9₃には第

3 開閉弁 103 が装置されている。

【0015】

ディーゼル発電機 2 は本田技研工業社製，EXT12D であって，その諸元は次の通りである。エンジン形式：水冷 3 気筒 4 サイクルディーゼルエンジン；総排気量：1061cc；使用燃料：ディーゼル軽油；定格出力：12kVA。フィルタ 13 はゲルマンラボラトリー社製，PTFE コーティングフィルタであって，網目の大きさは $0.3\mu\text{m}$ メッシュである。

【0016】

図 2 において，プラズマ発生装置 PG は，複数，実施例では板状をなす金属製第 1 ～第 6 電極 141 ～146 を備え，それら第 1 ～第 6 電極 141 ～146 は排気ガス流通方向 A と平行に，且つ相隣る両電極 141，142；142，143；143，144；144，145；145，146 が相対向するようにハウジング 15（図 1 参照）内に設置される。一端側に存する第 1 電極 141 の第 2 電極 142 との対向面は被覆無しの金属面であるが，第 2 電極 142 の第 1 電極 141 との対向面はその全体を誘電体 16 により覆われている。この第 1，第 2 電極 141，142 における対向面の構成関係は，第 2，第 3 電極 142，143；第 3，第 4 電極 143，144；第 4，第 5 電極 144，145；および第 5，第 6 電極 145，146 について同じである。そして，第 1，第 3，第 5 電極 141，143，145 がリード線 17 を介して電源 18 に接続され，一方，第 2，第 4，第 6 電極 142，144，146 がリード線 19 を介して接地される。

【0017】

このように構成すると，電圧印加時に各誘電体 16 の表面全体が一様に荷電されるため，各誘電体 16 およびそれと対向する他方の電極 141 ～145 間の空間全体がプラズマ空間 Pp となる，つまり第 1，第 2 電極 141，142 間，第 2，第 3 電極 142，143 間，第 3，第 4 電極 143，144 間，第 4，第 5 電極 144，145 間および第 5，第 6 電極 145，146 間にそれぞれ相対向する両電極により規定されたプラズマ空間 Pp が形成される。

【0018】

第1～第6電極14₁～14₆はステンレス鋼（例えば、JIS SUS316）より構成され、その寸法は縦20mm、横50mm、厚さ1.0mmであって、その横辺が排気ガス流通方向Aに沿っている。各誘電体16は厚さ0.5mmのアルミナ（Al₂O₃）層よりなり、そのアルミナ層は機械的押付けにより第2～第6電極14₂～14₆に接合されている。この接合には接着剤による接着、溶射等も適用される。また各プラズマ空間Ppのギャップg、つまり相隣る、電極14₁～14₅と誘電体16との間の距離は0.5mmである。

【0019】

触媒反応器CRはハニカム支持体に触媒としてのPtを担持させ、それをハウジング20内に設置したものである。Ptのハニカム支持体への担持に当っては次のような方法を用いた。即ち、(i) Ptを5wt%含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液 [Pt(NH₃)₂(NO₂)₂·HNO₃] 80gと、市販のγ-Al₂O₃ 96gと、イオン交換水 1000gとの混合と同時過剰水分の除去、(ii) 200℃、2時間に亘る混合物の乾燥、(iii) 600℃、2時間に亘る混合物の焼成によるPt担持Al₂O₃粉末の生成、(iv) Pt担持Al₂O₃粉末 90gと、SiO₂ バインダ（20wt% SiO₂） 50gと、イオン交換水 150gとの混合、(v) 混合物に対するアルミナボールを用いた12時間に亘る湿式粉碎によるスラリの調製、(vi) 体積約30L（直径25.4mm、長さ60mm）、400セル/in²、6ミルのコージエライト製ハニカム支持体のスラリへの浸漬、取出し後エア噴射による過剰スラリの除去および150℃、1時間の乾燥、この一連の作業の繰返しによる、ウォッシュコート量100g/L、Pt担持量4g/Lの触媒を担持したハニカム支持体の調製、(vii) 500℃、2時間に亘るハニカム支持体の焼成、(viii) 触媒担持ハニカム支持体のハウジング20内への設置。

【0020】

この種の触媒反応器CRは、触媒コンバータとほぼ同様の構造を有するので、排気抵抗を大きく上昇させるようなことはない。

【0021】

前記設備1を用いて、粒子状物質低減テストを次のような手順で行った。

【0022】

(1) ディーゼル発電機 2 を運転し、そのディーゼル発電機 2 から排出された排気ガスを排気管 3 および導管 5 を通じて流通させた。

【0023】

(2) 導管 5, したがって触媒反応器 CR およびプラズマ発生装置 PG を流通するテスト用排気ガスの流量を、流量計 8 により測定しつつ第 1, 第 2 流量調節弁 4₁, 4₂ により調節して 7.0 L/min とした。

【0024】

(3) ヒータ 6 を作動させて約 70℃ の排気ガスを 150℃ に昇温させると共に第 1 開閉弁 10₁ を「開」にし、一方、第 2, 第 3 開閉弁 10₂, 10₃ をそれぞれ「閉」にし、次いで、吸引量 5.0 L/min にて吸引ポンプ 12 を駆動することにより導管 5 を流通するテスト用排気ガスを第 1 分岐管 9₁ に分流して、20 分間に亘りフィルタ 13 を通じ流通させ、そのテスト用排気ガス中の粒子状物質をフィルタ 13 によって捕集した。そして、粒子状物質捕集前、後のフィルタ重量から捕集された粒子状物質の重量を求め、これを触媒反応前の粒子状物質重量とした。

【0025】

(4) 第 2 開閉弁 10₂ を「開」にし、一方、第 1, 第 3 開閉弁 10₁, 10₃ をそれぞれ「閉」にし、次いで、吸引量 5.0 L/min にて吸引ポンプ 12 を駆動することにより触媒反応器 CR を経て導管 5 を流通するテスト用排気ガスを第 2 分岐管 9₂ に分流して、20 分間に亘りフィルタ 13 を通じ流通させ、そのテスト用排気ガス中の粒子状物質を新たなフィルタ 13 によって捕集した。そして、粒子状物質捕集前、後のフィルタ重量から捕集された粒子状物質の重量を求め、これを触媒反応後の粒子状物質重量とした。

【0026】

(5) プラズマ発生装置 PG を作動させると共に第 3 開閉弁 10₃ を「開」にし、一方、第 1, 第 2 開閉弁 10₁, 10₂ をそれぞれ「閉」にし、次いで、吸引量 5.0 L/min にて吸引ポンプ 12 を駆動することにより、触媒反応器 CR およびプラズマ発生装置 PG を経て導管 5 を流通するテスト用排気ガスを第 3 分

岐管 93 に分流して、20 分間に亘り新たなフィルタ 13 を通じ流通させ、そのテスト用排気ガス中の粒子状物質をフィルタ 13 によって捕集した。そして、粒子状物質捕集前、後のフィルタ重量から捕集された粒子状物質の重量を求め、これをプラズマ処理後の粒子状物質質量とした。

【0027】

以上のごとく、触媒として Pt を用いた例を実施例 1 とする。

【0028】

実施例 2 として Ag を触媒とする触媒反応器 CR を用い、またプラズマ発生装置 PG に流入する排気ガス温度を 250℃ に設定して前記同様の粒子状物質低減テストを行った。なお、触媒担持ハニカム支持体において、Ag の Al_2O_3 への担持に当り、Ag 含有溶液として 4.72 g の硝酸銀 ($AgNO_3$) と、97 g の市販の $\gamma-Al_2O_3$ と、1000 g のイオン交換水との混合物を用い、またハニカム支持体に対する Ag 担持量を 3 g/L に設定した、ということ以外は実施例 1 の場合と同じである。

【0029】

実施例 1, 2 において、プラズマ発生装置 PG 内の排気ガスのプラズマ励起状態として、発光分光光度計 (大塚電子製, IMUC-7000) により排気ガスの励起スペクトルを分析したところ、プラズマ発生によって複数の励起酸素原子の生成が認められ、特に、6 eV 以上の励起スペクトルがあることから $O(^1D)$ ラジカルが存在があり、このことから排気ガス中にてプラズマを発生させると、電極からの放出電子と酸素分子との衝突による $O(^1D)$ ラジカルおよびオゾン励起種の生成→それらと水分との反応によるヒドロオキサイド励起種 OH^* の生成→そのヒドロオキサイド励起種 OH^* と酸素との反応による、酸化力の強いパーヒドロオキサイド励起種 HO_2^* の生成、が惹き起される、と言える。つまり、プラズマ励起種には、 $O(^1D)$ ラジカル、ヒドロオキサイド励起種 OH^* 、パーヒドロオキサイド励起種 HO_2^* 等が含まれる。

【0030】

表 1 は、実施例 1, 2 に関するプラズマ発生条件を示す。

【0031】

【表 1】

	プラズマ空間		電 気 入 力 条 件				電界の強さ E (kV/mm)	電力密度 D _w (W/cm ³)
	ギャップ (mm)	体積 (cm ³)	交流電流	周波数 (Hz)	電 圧 (kV _{p-p})	電力 (W)		
実施例 1	0.5	2.5	正弦波交流	2 5 0 0	7.6	7.4	7.6	3.0
実施例 2	0.5	2.5	正弦波交流	1 6 0 0	7.2	9.5	7.2	3.8

【0 0 3 2】

表1において、電界の強さ E は、第1, 第2電極 14_1 , 14_2 間等の相対向する両電極間に印加される電圧 $[(kV_{P-P})/2]$ をギャップ g (mm)で除した値であり、また電力密度 Dw は、相対向する両電極により規定されたプラズマ空間 P_p における電力(実施例1: $1.48W \times 5 = 7.4W$; 実施例2: $1.9W \times 5 = 9.5W$)をプラズマ空間 P_p の体積 $[(2cm \times 5cm \times 0.05cm) \times 5 = 2.5cm^3]$ で除した値である。

【0033】

表2は、実施例1, 2に関する粒子状物質の触媒反応前, 後およびプラズマ処理後の量ならびに触媒反応およびプラズマ処理による粒子状物質の減少量および減少率を示す。

【0034】

【表2】

	粒 子 状 物 質						
	触媒反応 前の量 (mg)	触 媒 反 応 後			プラズマ処理後		
		量 (mg)	減少量 (mg)	減少率 (%)	量 (mg)	減少量 (mg)	減少率 (%)
実施例1	2.6	1.9	0.7	26.9	0.2	2.4	92.3
実施例2	2.4	1.7	0.7	29.2	0.2	2.2	91.7

【0035】

図3, 4は、表2に基づいて実施例1, 2に関する触媒反応前, 後およびプラズマ処理後の粒子状物質量をグラフ化したものである。表1, 2および図3から明らかなように、実施例1, 2によれば、電界の強さ E を $E \geq 3.0kV/mm$ に、また電力密度 Dw を $Dw \geq 1W/cm^3$ にそれぞれ設定することによって、プラズマ励起種の生成を効率良く行わせ、これにより粒子状物質の減少率を約92%以上に高めることができる。

【0036】

触媒反応前の粒子状物質についてソックスレー抽出を行ったところ、有機溶剤可溶分量は約30wt%であり、また炭素系固形分量は約70wt%であった。このことを念頭に入れて表2を見ると、触媒反応によって有機溶剤可溶分のほぼ全部が浄化され、それに次ぐプラズマ処理により炭素系固形分の浄化が効率的に行われたことが判る。

【0037】

本発明は自動車、工場等から排出される排気ガスに含まれる粒子状物質の低減に適用される。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、前記のような手段を採用することによって、リーンバーンエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質を酸化により連続的に浄化して大幅に低減することが可能な方法を提供することができる。またこの方法は、排気抵抗を大きく上昇させてエンジン出力に影響を与える、といった不具合を生じることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】

粒子状物質低減テスト用設備の説明図である。

【図2】

プラズマ発生装置の説明図である。

【図3】

実施例1に関する、触媒反応前、後およびプラズマ処理後における粒子状物質量を示すグラフである。

【図4】

実施例2に関する、触媒反応前、後およびプラズマ処理後における粒子状物質量を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1.....粒子状物質低減テスト用設備
- 2.....ディーゼル発電機

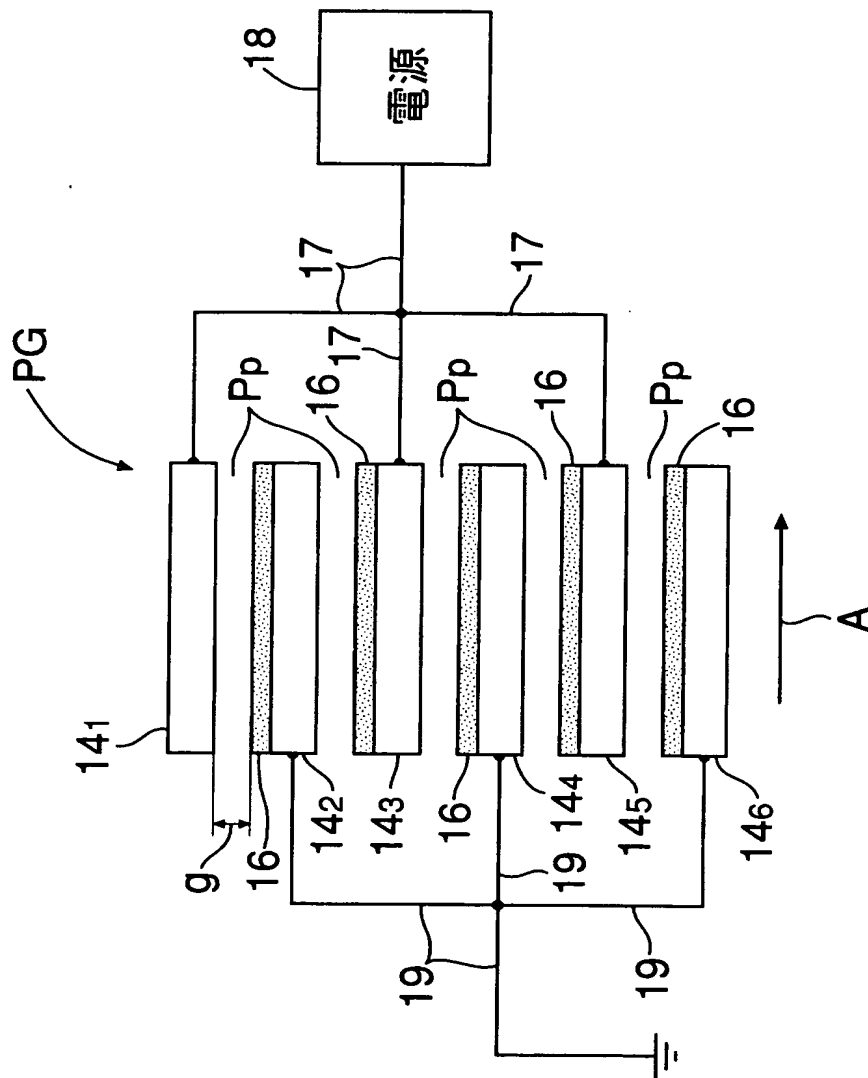
1 4 1 ~ 1 4 6第 1 ~ 第 6 電極

1 6誘電体

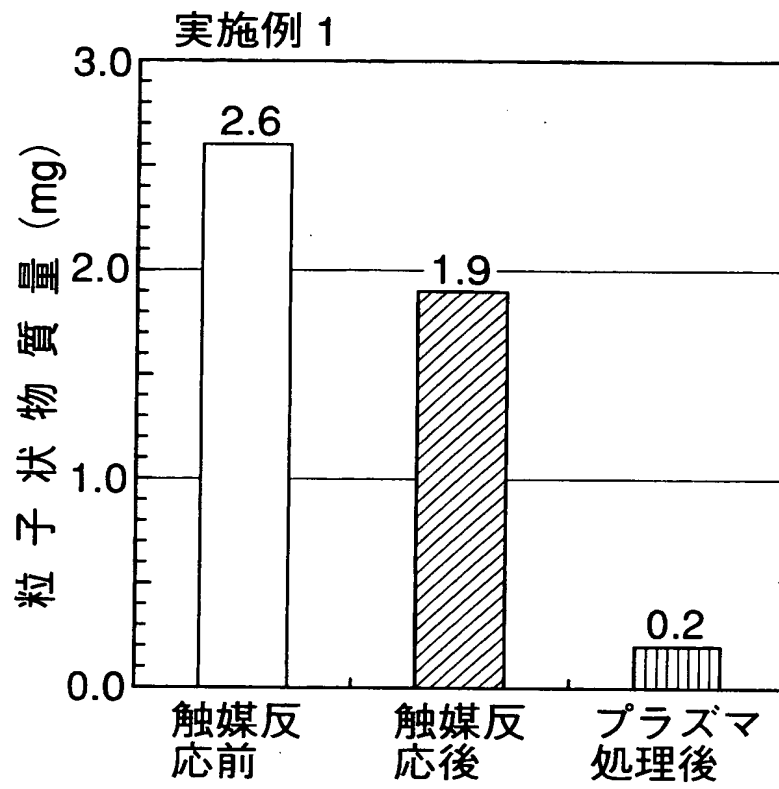
C R触媒反応器

P Gプラズマ発生装置

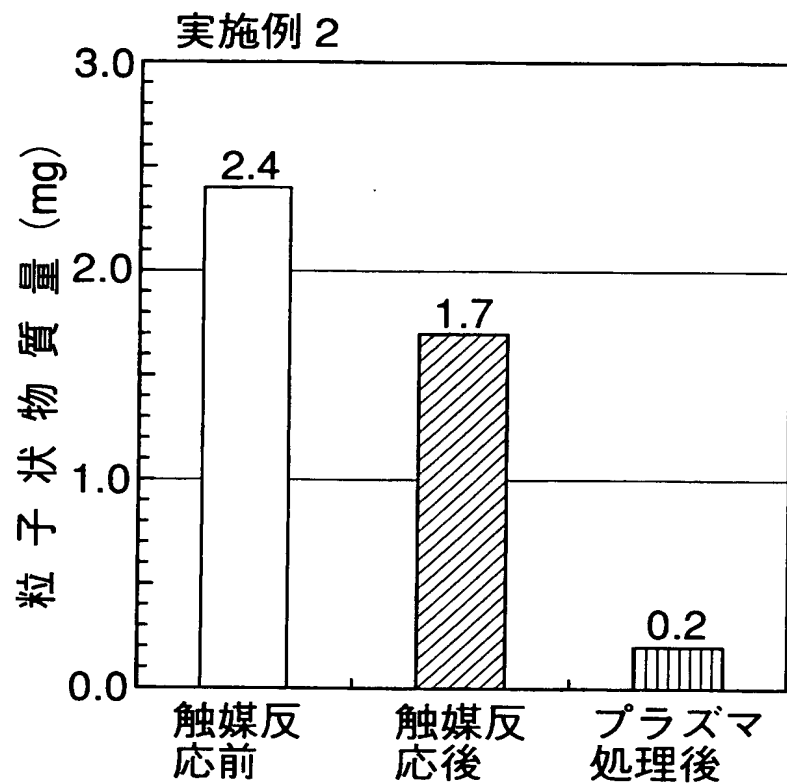
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディーゼルエンジン等の排気ガスに含まれる粒子状物質を大幅に低減することが可能な方法を提供する。

【解決手段】 ディーゼルバーンエンジン等から排出された排気ガスに含まれ、且つ炭素系固形分と、それを覆う有機溶剤可溶分とよりなる粒子状物質を低減させるに当り、有機溶剤可溶分と酸素とを触媒の存在下で反応させてその有機溶剤可溶分を酸化させ、次いで排気ガス中にてプラズマを発生させることによりプラズマ励起種を生成させ、そのプラズマ励起種により炭素系固形分を酸化させる、といった手段を採用する。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 2 - 3 3 7 8 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社